

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520101151550

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

C₅₀H₁₀的宏量分离以及苯燃烧与碳电弧反
应中间体的捕获

Macroscopic Isolation of C₅₀H₁₀ and Capture of
Intermediates in Benzene Flame or Carbon Arc

指导教师姓名: 郑兰荪 院士

谢素原 教授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2013 年 06 月

论文答辩时间: 2013 年 07 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 月



Macroscopic Isolation of $C_{50}H_{10}$ and Capture of Intermediates in Benzene Flame or Carbon Arc

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Master Philosophy

By

Ming-Yue Du

Supervised by

Prof. Lan-Sun Zheng & Prof. Su-Yuan Xie

Department of Chemistry

Xiamen University

July, 2013

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人：

年 月 日

目录

摘要.....	i
Abstract.....	iii
第一章 绪论.....	1
1.1 富勒烯的合成方法.....	2
1.1.1 石墨激光汽化法.....	2
1.1.2 石墨高频电阻炉蒸发法.....	2
1.1.3 石墨太阳能蒸发法.....	2
1.1.4 多环芳烃热裂解法.....	3
1.1.5 四氯化碳溶剂热合成法.....	3
1.1.6 微波等离子体法.....	3
1.1.7 辉光放电法.....	3
1.1.8 其他等离子体合成法.....	4
1.1.9 石墨电弧放电法.....	4
1.1.10 液相电弧法.....	4
1.1.11 有机合成法.....	5
1.1.12 火焰燃烧法.....	5
1.2 富勒烯的提取.....	6
1.3 富勒烯的分离.....	7
1.3.1 非色谱法.....	7
1.3.1.1 升华法.....	7
1.3.1.2 重结晶法.....	7
1.3.1.3 化学法.....	7
1.3.2 色谱法.....	8
1.3.2.1 经典柱层析法.....	8
1.3.2.2 高效液相色谱法.....	8

1.4 已表征的 non- IPR 的富勒烯	9
1.4.1 已表征的 non-IPR 内嵌富勒烯.....	9
1.4.2 已表征的 non-IPR 外接富勒烯.....	10
1.5 富勒烯形成机理	10
1.5.1 五元环道路.....	11
1.5.2 富勒烯道路.....	11
1.5.3 大环道路.....	12
1.5.4 巨富勒烯道路.....	13
1.5.5 石墨烯道路.....	13
1.6 本论文的选题依据和研究内容	14
参 考 文 献	16
第二章 富勒烯宏量合成及分离条件的研究	33
2.1 富勒烯的合成	34
2.1.1 实验部分.....	34
2.1.1.1 试剂.....	34
2.1.1.2 液-质谱联用.....	34
2.1.2 合成方法.....	35
2.2 碳灰提取方法的研究	35
2.2.1 产物超声提取次数.....	35
2.2.2 提取液的浓缩倍数.....	37
2.2.3 C ₅₀ H ₁₀ 的标准曲线.....	38
2.3 HPLC 分离条件的研究	39
2.3.1 实验部分.....	39
2.3.1.1 试剂.....	39
2.3.1.2 高效液相色谱.....	39

2.3.1.3 液相质谱.....	40
2.3.1.4 紫外吸收光谱.....	40
2.3.2 第一轮 HPLC 的分离条件.....	40
2.3.3 第一轮分离样品的分析.....	42
2.3.4 第二轮 HPLC 的分离条件.....	42
2.3.5 第二轮分离样品的分析.....	43
2.3.6 第三轮 HPLC 的分离条件.....	44
2.3.7 富勒烯在不同色谱柱上的保留时间.....	45
2.3.8 第四轮 HPLC 的分离条件.....	45
2.3.9 样品纯度的确定.....	46
2.3.10 C ₆₄ H ₄ 高效液相色谱分离流程.....	47
2.3.11 C ₆₄ H ₄ 的质谱表征.....	48
2.4 结果与讨论.....	48
参 考 文 献.....	51
第三章 IPR C₆₀(CHNO)富勒烯衍生物的分离及表征.....	53
3.1 氮化学反应过程.....	54
3.2 实验部分.....	56
3.2.1 试剂.....	56
3.2.2 高效液相色谱.....	56
3.2.3 液相质谱.....	56
3.2.4 X-射线衍射表征.....	56
3.2.5 紫外可见吸收光谱.....	56
3.2.6 红外光谱.....	56
3.2.7 C ₆₀ (CHNO)高效液相色谱分离流程.....	56
3.2.8 C ₆₀ (CHNO)的质谱表征.....	57
3.2.9 C ₆₀ (CHNO)的紫外可见-近红外光谱表征.....	58

3.2.10 C ₆₀ (CHNO)的红外光谱表征	58
3.2.11 C ₆₀ (CHNO)的晶体结构表征	59
3.3 结果与讨论.....	61
参考文献.....	62
第四章 IPR C₇₀(C₅Cl₃N)富勒烯衍生物的分离及表征.....	69
4.1 富勒烯中间体的检测	69
4.2 实验部分.....	70
4.2.1 试剂.....	70
4.2.2 高效液相色谱	70
4.2.3 液相质谱.....	70
4.2.4 X-射线衍射表征	70
4.2.5 C ₇₀ (C ₅ Cl ₃ N)的高效液相色谱分离流程.....	70
4.2.6 C ₇₀ (C ₅ Cl ₃ N)的质谱表征	71
4.2.7 C ₇₀ (C ₅ Cl ₃ N)的晶体结构表征	71
4.3 结果与讨论.....	73
参考文献.....	75
第五章 总结与展望	77
致 谢.....	79
附录一.....	81
附录二.....	86

Table of Contents

Abstract in Chinese	i
Abstract in English	iii
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Synthesis of fullerenes	2
1.1.1 Laser vaporization method	2
1.1.2 High frequency furnace vaporization of graphite.....	2
1.1.3 Solar vaporization of graphite.....	2
1.1.4 Pyrolysis of PAHs	3
1.1.5 Solvothermal synthesis with CCl ₄ as solvent	3
1.1.6 Microwave plasma	3
1.1.7 Glowing discharge.....	3
1.1.8 Other plasma methods	4
1.1.9 Graphite arc-discharge	4
1.1.10 Liquid arc.....	4
1.1.11 Organic synthesis	5
1.1.12 Combustion	5
1.2 Extraction of fullerenes	6
1.3 Separation of fullerenes.....	7
1.3.1 Non-LC methods.....	7
1.3.1.1 Sublimation	7
1.3.1.2 Recrystallization	7
1.3.1.3 Chemical methods	7
1.3.2 LC methods.....	8

1.3.2.1 Traditional TLC	8
1.3.2.2 HPLC	8
1.4 Non-IPR fullerenes characterized.....	9
1.4.1 Non-IPR endofullerenes characterized	9
1.4.2 Non-IPR exofullerenes characterized.....	10
1.5 Mechanism of fullerenes formation.....	10
1.5.1 Pentagon road	11
1.5.2 Fullerene road	11
1.5.3 Ring coalescence and annealing	12
1.5.4 Shrinking hot giant road.....	13
1.5.5 Graphene road	13
1.6 Working-out of the subject	14
References	16
Chapter 2 Study on the synthesis and separation of fullerenes in macroscopic quantities.....	33
2.1 Synthesis of fullerenes	34
2.1.1 Experimental section.....	34
2.1.1.1 Reagents.....	34
2.1.1.2 LC-MS	34
2.1.2 Synthesis method.....	35
2.2 Study on the extraction method of soot	35
2.2.1 Times of ultrasonic extraction of soot	35
2.2.2 Concentration ratios of soot	37
2.2.3 Standard curve of C ₅₀ H ₁₀	38
2.3 Study on the conditions of HPLC	39

2.3.1 Experimental section.....	39
2.3.1.1 Reagents	39
2.3.1.2 HPLC	39
2.3.1.3 MS.....	40
2.3.1.4 Ultraviolet spectrum	40
2.3.2 Separation conditions of HPLC in the first round.....	40
2.3.3 Analysis of components in the first round of HPLC separation.....	42
2.3.4 Separation conditions of HPLC in the second round	42
2.3.5 Analysis of components in the second round of HPLC separation	43
2.3.6 Separation conditions of HPLC in the third round	44
2.3.7 Retention times of fullerenes in different chromatographic columns ..	45
2.3.8 Separation conditions of HPLC in the fourth round	45
2.3.9 Identification of the purity of sample	46
2.3.10 HPLC separation of C₆₄H₄.....	47
2.3.11 MS of C₆₄H₄.....	48
2.4 Result and discussion	48
References	51
Chapter 3 Isolation and characterization of IPR C₆₀(CHNO)	
.....	53
3.1 Chemical processes of nitrogen.....	54
3.2 Experimental section	56
3.2.1 Reagents	56
3.2.2 HPLC.....	56
3.2.3 MS.....	56
3.2.4 X-ray diffraction characterization	56
3.2.5 UV/Vis spectrum	56

3.2.6 IR spectrum.....	56
3.2.7 HPLC separation of C ₆₀ (CHNO).....	56
3.2.8 MS of C ₆₀ (CHNO).....	57
3.2.9 UV/Vis spectrum of C ₆₀ (CHNO).....	58
3.2.10 IR spectrum of C ₆₀ (CHNO)	58
3.2.11 Single crystal X-ray diffraction of C ₆₀ (CHNO).....	59
3.3 Result and discussion	61
References	62
Chapter 4 Isolation and characterization of IPR C₇₀(C₅Cl₃N)	
.....	69
4.1 Identification of intermediates.....	69
4.2 Experimental section	70
4.2.1 Reagents	70
4.2.2 HPLC.....	70
4.2.3 MS.....	70
4.2.4 X-ray diffraction analysis	70
4.2.5 HPLC separation of C ₇₀ (C ₅ Cl ₃ N)	70
4.2.6 MS of C ₇₀ (C ₅ Cl ₃ N).....	71
4.2.7 Single crystal X-ray diffraction of C ₇₀ (C ₅ Cl ₃ N)	71
4.3 Result and discussion	73
References	75
Chapter 5 Conclusion and prospect	77
Acknowledgement.....	79
Appendix 1	81

Appendix 2 86

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

1985年, KROTO等在激光蒸发石墨实验中发现了 C_{60} 分子, 引起了各国科学家极大的兴趣和广泛的关注。随着研究的不断深入, 富勒烯化学已经成为化学学科中非常重要的一个分支。富勒烯具有三维笼状结构、化学反应活性、电子亲合力等独特的物理化学性质, 但受限于富勒烯(尤其是具有相邻五元环的特殊结构富勒烯)合成的产率较低, 通过高效液相分离得到特定富勒烯的过程较复杂, 特殊结构富勒烯功能化及其应用尚待深入研究。

要进行特殊结构富勒烯的应用研究, 应合成、分离得到足够的样品量, 须建立低成本、高效率合成、分离富勒烯的方法。低压苯氧火焰燃烧法具有可控性、产率高、能耗低、可连续性等其他合成方法无法比拟的优点, 是宏量合成富勒烯的一种最有潜力的方法。本论文在已有的低压苯氧燃烧装置中, 利用优化的合成条件, 建立了宏量合成 $C_{50}H_{10}$ 等特殊结构富勒烯的方法, 进而通过多步高效液相色谱, 分离得到了毫克量级的 $C_{50}H_{10}$ 和 $C_{64}H_4$, 为后续涉及特殊结构富勒烯的研究创造了物质条件。

另一方面, 虽然富勒烯的宏量合成取得了长足的进步, 但富勒烯的形成机理始终还是个不解之谜, 历史上曾提出过种种机理来解释富勒烯的形成过程, 但都因缺乏足够的实验证据而未被广泛接受。本论文以富勒烯产物本身来捕获富勒烯形成过程的反应中间体, 得到了一些理解富勒烯形成的反应中间体的结构信息。

本论文共分为四章。

第一章对富勒烯的合成方法、分离方法、结构表征进行了文献综述, 对富勒烯的机理进行了阐述, 说明本课题的选题思路和研究方向。

第二章主要讨论富勒烯(氢化物)的燃烧合成条件优化、产物的提取与高效液相色谱分离等。具体的合成与分离条件是: 燃气及其流量分别是 O_2 0.55 L/min, C_2H_2 1.10 L/min, 苯蒸气 1.0-1.1 L/min, 保持C/O比值 ~ 1.1 , 在真空度 $\sim 15-20$ Torr的条件下进行宏量合成; 对碳灰的甲苯提取液进行四轮高效液相色谱分离, 分别采用苈基丁酸硅胶柱(20 id \times 250 mm, 流速: 10 mL/min, 进样量:

20 ml)、buckyprep 柱 (20 id × 250 mm, 流速: 10 mL/min, 进样量: 10 ml)、5pbb 柱 (10 id × 250 mm, 流速: 4 mL/min, 进样量: 4 ml)、buckyprep 柱 (10 id × 250 mm, 流速: 4 mL/min, 进样量: 2 ml)。

第三章介绍了在碳氢体系的燃烧产物中分离得到的 IPR C₆₀(CHNO), 利用 X-射线衍射仪表征了结构。该物质是 C₆₀-[1,2]-异噁唑衍生物, 其结构是由碳氮氧组成的杂原子链与 C₆₀ 碳笼[6,6]环上的两个碳原子形成的一个五元环。该结构特征与其他表征 (如 MS、UV/Vis、IR 等) 数据吻合。IPR C₆₀(CHNO) 的结构表征说明在火焰燃烧过程中 C₆₀ 可作为捕获剂捕获活泼的中间体, 为机理研究提供了直接的实验证据。

第四章介绍了在氯参与下的碳电弧反应体系中分离得到 IPR C₇₀(C₅Cl₃N), 利用 X-射线衍射技术表征了其结构。该物质是 C₇₀-2,4,5-三氯-2,4-戊二烯腈, 该结构是由 C₇₀ 捕获到一个单双键交替的 2,4,5-三氯-2,4-戊二烯腈链, 该腈链上的 C3 和 C5 与碳笼[6,6]环上的两个碳原子形成一个五元环。IPR C₇₀(C₅Cl₃N) 的结构表征不仅说明 C₇₀ 捕获到了活泼的 C5 中间体, 而且说明笼状富勒烯的形成是从链状结构开始的。

关键词: 富勒烯; 燃烧; 电弧; 宏量合成; 高效液相色谱

Abstract

Since fullerene was discovered by Kroto et al. in 1985, it has attracted great interest and extensive attention of scientists from all over the world. Along with the deepening of researches, fullerene chemistry has been a very important branch of chemistry. Fullerenes have unique physical and chemical properties, such as three-dimensional cage structure, chemical reactivity and electron affinity and so on. Suffering to the low productivity of fullerenes (especially for these with adjacent pentagons) and complexity of isolation, functionalization and application of fullerenes with special structures remain to be studied further.

In order to achieve their widespread application, we should get sufficient amount of fullerene sample with high purity by isolation and establish a method of low cost, high efficiency synthesis. The low-pressure-benzene/oxygen combustion method is the most potential synthesis method in macroscopic synthesis. Because it has excellent merits in controllability, higher productivity, lower energy consumption, and continuous synthesis compared to other synthesis methods. Using the combustion apparatus available in our lab, we established a method of macroscopic synthesis for fullerenes with fused pentagon structure and isolated $C_{50}H_{10}$ (or $C_{64}H_4$) in milligram scale by HPLC separation, which create the material conditions for the further studies involving fullerenes with special structure.

On the other hand, although the macroscopic synthesis of fullerenes has achieved considerable progress, the mechanism responsible for fullerenes formation is still a mystery. Various mechanisms have been proposed to explain the formation of fullerenes in history, but most of them have not been widely accepted due to lack of sufficient experimental evidence. Some of the intermediate species have been captured by fullerenes themselves which facilitates understanding of the structure of intermediates involved in this dissertation.

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库